

⑬



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer:

0 058 896
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰

Anmeldenummer: **82101054.3**

⑵

Int. Cl.³: **C 07 C 118/02, C 07 C 119/042**

⑱

Anmeldetag: **12.02.82**

⑳

Priorität: **24.02.81 DE 3106774**

㉑

Anmelder: **BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

㉓

Veröffentlichungstag der Anmeldung: **01.09.82**
Patentblatt 82/35

㉔

Erfinder: **Buschhaus, Hans-Ulrich, Dr., Morgengraben 2, D-5000 Köln 80 (DE)**
Erfinder: **Findeisen, Kurt, Dr., In der Folimühle 10, D-5068 Odenthal 2 (DE)**
Erfinder: **Burkhardt, Tilo, Dr., Höffenstrasse 16, D-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE)**

㉖

Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB IT**

㉚

Verfahren zur Herstellung von Isocyanatocarbonsäureestern.

㉛

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Isocyanatocarbonsäureestern in einem Eintopf-Verfahren, bei welchem man Aminocarbonsäuren in Gegenwart von Chlorwasserstoff mit Alkoholen zu Aminocarbonsäureester-Hydrochloriden umsetzt und diese anschliessend, gegebenenfalls nach destillativer Entfernung des überschüssigen Alkohols, in Gegenwart von flüssigen Säurechloriden als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel phosgeniert.

EP 0 058 896 A1

0058896

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Wr/bc/c

Verfahren zur Herstellung von Isocyanatocarbonsäure-
estern

- Die Erfindung betrifft ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Isocyanatocarbonsäureestern, bei welchem man Aminocarbonsäuren in einem ersten Reaktionsschritt in Gegenwart von Chlorwasserstoff mit Alkoholen zu Aminocarbonsäureester-Hydrochloriden umsetzt und diese anschließend, gegebenenfalls nach destillativer Entfernung von überschüssigem Alkohol, in einem Eintopfverfahren in Gegenwart von flüssigen Säurechloriden phosgeniert.
- 5
- 10 Isocyanatocarbonsäureester sind an sich bekannt (DE-OS 1 543 243, W. Siefken, Ann. 562, 105 (1949), (O. Diels, B. Wolff), Ber. 39, 686 (1906); DE-PS 1 085 869). Wie diesen Vorveröffentlichungen entnommen werden kann, müssen bei den Verfahren des Standes der Technik zu-
- 15 nächst in völlig getrennten Verfahren aus Aminosäuren die Aminosäureestersalze hergestellt und von Wasser- und Alkoholresten befreit werden, bevor sie in inerten Lösungsmitteln phosgeniert werden können.

Nachteilig ist hierbei die aufwendige und ausbeutemindernde Isolierung und Trocknung der Aminosäureestersalze. Ein weiterer Nachteil der erwähnten Verfahren besteht darin, daß die Umsetzung der Aminosäureestersalze mit Phosgen teilweise oder ganz bei Temperaturen von 140 bis 200°C durchgeführt werden muß, da die Dehydrohalogenierung der Carbaminsäurechloride und die Reaktion zwischen Aminosäureesterhydrochloriden und Phosgen nur bei einer so hohen Temperatur abläuft; solche Temperaturen können jedoch zu einer Esterspaltung und einer damit verbundenen Ausbeuteminderung führen.

Gemäß DE-OS 1 543 243 ist es zur Erzielung guter Ausbeuten erforderlich, gewisse Aminosäureestersalze vor der Phosgenierungsreaktion feinteilig zu zermahlen, was zu einer Verteuerung der Reaktionsdurchführung führt.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Isocyanatocarbonsäureestern zur Verfügung zu stellen, welches nicht mit den Nachteilen der Verfahren des Standes der Technik behaftet ist. Diese Aufgabe konnte überraschenderweise durch das nachstehend näher beschriebene erfindungsgemäße Verfahren gelöst werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanatocarbonsäureestern durch Phosgenierung von Aminocarbonsäureester-Hydrochloriden,

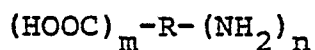
die durch Veresterung von Aminocarbonsäuren mit Alkoholen in Gegenwart von Chlorwasserstoff erhalten worden sind, in Gegenwart von Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man

- 5 a) die durch Veresterung von Aminocarbonsäuren mit Alkoholen in Gegenwart von Chlorwasserstoff erhaltenen Aminocarbonsäureester-Hydrochloride, gegebenenfalls nach destillativer Entfernung von überschüssigem Alkohol, ohne
10 weitere Aufarbeitung in einem Eintopf-Verfahren phosgeniert und
- b) die Phosgenierungsreaktion in Gegenwart von unter den Reaktionsbedingungen flüssigen und gegenüber Wasser und alkoholischen Hydroxylgruppen reaktionsfähigen Säurechloriden als
15 Lösungs- bzw. Suspendiermittel durchführt.

Aus der DE-OS 2 329 051 war zwar bereits bekannt, daß Phosphoroxichlorid ein zur Phosgenierung von primären Aminen geeignetes Lösungsmittel darstellt. Dieser Vor-
20 veröffentlichung ist jedoch keinerlei Anregung zu entnehmen, zur Lösung der ganz spezifischen, mit der Herstellung von Isocyanatocarbonsäureestern in Zusammenhang stehenden Probleme ein solches oder ähnliches Lösungsmittel einzusetzen.

- 25 Beim erfindungsgemäßen Verfahren können beliebige, ausschließlich primäre Aminogruppen aufweisende, von den Amino- und Carbonsäuregruppen abgesehen,

unter den Reaktionsbedingungen inerte Aminocarbonsäuren eingesetzt werden. Besonders gut geeignete Aminocarbonsäuren sind beispielsweise solche der Formel



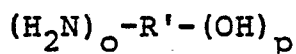
- 5 in welcher
m und n jeweils für ganze Zahlen von 1 bis 3 stehen
und
R für einen (m+n)-wertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18, vorzugsweise
10 1 bis 7, Kohlenstoffatomen, cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 20, vorzugsweise 6 bis 10, Kohlenstoffatomen, cycloaliphatisch-aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit insgesamt 4 bis 20, vorzugsweise 6 bis 10, Kohlenstoffatomen, araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15, vorzugsweise 7 bis 10, Kohlenstoffatomen
15 oder einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 20, vorzugsweise 6 bis 10
20 Kohlenstoffatomen steht, wobei der Rest R jeweils inerte Substituenten, wie insbesondere Halogenatome aufweisen oder durch Brückenglieder wie -O-, -S- oder -SO₂- unterbrochen sein kann.
- 25 Besonders gut geeignete Aminocarbonsäuren sind solche der genannten allgemeinen Formel, für welche

m für 1 steht,
n für 1 oder 2, insbesondere für 2 steht und
R für einen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen steht.

- 5 Allen für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Aminocarbonsäuren der genannten allgemeinen Formel gemeinsam ist der Umstand, daß bei Vorliegen von mehreren Aminogruppen ($n = 2$ oder 3) diese mit verschiedenen Kohlenstoffatomen des Restes R verknüpft sind.
- 10 Typische Vertreter von für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Aminocarbonsäuren sind z.B. Aminoessigsäure, 2-Aminopropansäure, 3-Aminopropansäure, 3-Aminocapronsäure, 4-Aminocapronsäure, 5-Aminocapronsäure, 6-Aminocapronsäure, 2,6-Diaminocapronsäure
- 15 (Lysin), 3,6-Diaminocapronsäure, p-Aminobenzoessäure, m-Aminobenzoessäure, o-Aminobenzoessäure, Arginin, Asparagin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Glutamin, Isoleucin, Leucin, Methionin, Phenylalanin, Threonin, Valin. 2,6-Diaminocapronsäure (Lysin) ist besonders
- 20 bevorzugt.

- Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Alkohole sind beliebige organische Verbindungen, die mindestens eine alkoholische Hydroxylgruppe und gegebenenfalls eine oder mehrere primäre Aminogruppen auf-
- 25 weisen und ansonsten unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens inert sind. Typische Vertreter geeigneter Alkohole sind beispielsweise

solche der allgemeinen Formel



in welcher

- o für 0 oder 1, vorzugsweise 0 steht,
- 5 p für eine ganze Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 1 steht und
- R' für einen (o+p)-wertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 4, Kohlenstoffatomen, cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10, Kohlenstoffatomen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15, vorzugsweise 7 bis 10, Kohlenstoffatomen steht, wobei der Rest R' inerte Substituenten oder Brückenglieder der bei
- 15 der Definition von R beispielhaft genannten Art aufweisen kann.

Besonders gut geeignete Alkohole sind solche der genannten allgemeinen Formel, für welche

- o für 0 steht,
- 20 p für 1 steht und
- R' für einen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

Allen Alkoholen der genannten allgemeinen Formel gemeinsam ist der Umstand, daß die Amino- und Hydroxyl-

gruppen jeweils an verschiedenen Kohlenstoffatomen des Restes R angeordnet sind. Im Falle der Verwendung von mehrwertigen Alkoholen ($p = 2, 3$ oder 4) werden beim erfindungsgemäßen Verfahren einbasische Carbonsäuren
5 ($m = 1$) eingesetzt. Die Verwendung von Aminoalkoholen und/oder von mehrwertigen Alkoholen führt zu einer gegebenenfalls erwünschten Erhöhung der NCO-Funktionalität in den erfindungsgemäßen Verfahrensprodukten.

Typische Vertreter von für das erfindungsgemäße Verfahren
10 geeigneten Alkoholen sind z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, 2-Aminoethanol, 3-Aminopropanol, 2-Aminopropanol, Ethylenglykol, Butandiol-1,4, Butandiol-2,3, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Cyclohexanol. Vorzugsweise werden beim
15 erfindungsgemäßen Verfahren unter den Reaktionsbedingungen flüssige Alkohole der beispielhaft genannten Art eingesetzt. Die beispielhaft genannten einfachen Alkohole wie Methanol, Ethanol, m-Propanol, Isopropanol oder n-Butanol sind besonders gut ge-
20 eignet. Selbstverständlich können auch beliebige Alkoholgemische eingesetzt werden.

Bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden mindestens solche Mengen des Alkohols eingesetzt, daß auf jede Carboxylgruppe der
25 Aminocarbonsäure eine Hydroxylgruppe des Alkohols entfällt. Bei der weniger bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, gemäß welcher schwerflüchtige, destillativ nicht entfernbare Alkohole eingesetzt werden, wird vorzugsweise unter Verwendung

äquivalenter Mengen der Reaktionspartner gearbeitet.
In einem solchen Falle empfiehlt sich die Mitverwen-
dung von inerten Lösungsmitteln wie z.B. aliphatische,
cycloaliphatische und/oder aromatische Kohlenwasser-
5 stoffe oder halogenierte Kohlenwasserstoffe.

Bei der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsge-
mäßen Verfahrens, gemäß welcher leicht flüchtige ein-
fache Alkohole der beispielhaft genannten Art einge-
setzt werden, wird vorzugsweise ein Überschuß des Al-
10 kohols eingesetzt, der gleichzeitig als Reaktionsme-
dium dient. Gemäß dieser bevorzugten Variante werden
im allgemeinen solche Mengen an Alkohol eingesetzt,
daß bei der Veresterungsreaktion 5- bis 50-
gew.-%ige, vorzugsweise 10- bis 20-gew.-%ige Lö-
15 sungen bzw. Suspensionen der Aminocarbonsäureester-
Hydrochloride im überschüssigen Alkohol vorliegen.

Die erste Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens er-
folgt in Gegenwart von Chlorwasserstoff. Dies bedeu-
tet, daß entweder vorab hergestellte Hydrochloride
20 der Aminocarbonsäuren eingesetzt werden, und/oder daß
man dem Reaktionsgemisch aus Aminocarbonsäure und
Alkohol Chlorwasserstoff beispielsweise in Form eines
Chlorwasserstoff-Gasstromes einverleibt. Die Menge
des Chlorwasserstoffs wird zumindest so bemessen,
25 daß alle Aminogruppen in Ammoniumgruppen überführt
werden. Bei Verwendung eines Chlorwasserstoff-Gas-
stroms kann selbstverständlich ein beliebig großer
Chlorwasserstoffüberschuß zur Anwendung gelangen.

Die erste Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt im allgemeinen im Temperaturbereich von 20 bis 120, vorzugsweise 60 bis 80 °C.

- 5 Nach Beendigung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der gegebenenfalls im Überschuß vorliegende flüchtige Alkohol destillativ entfernt. Das gemäß der weniger bevorzugten Ausführungsform gegebenenfalls mitverwendete Hilfslösungsmittel wird ebenfalls vorzugsweise vor der Durchführung der zweiten
- 10 Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens destillativ abgezogen. Das so erhaltene Reaktionsgemisch kann dann ohne weitere Aufarbeitung in einem Eintopf-Verfahren der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens zugeführt werden.
- 15 Die zweite Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens, die Phosgenierungsreaktion, wird in Gegenwart von Säurechloriden, die unter den Bedingungen der Phosgenierungsreaktion gegenüber Wasser und gegenüber alkoholischen Hydroxylgruppen reaktionsfähig sind,
- 20 als Lösungs- bzw. Suspendiermittel durchgeführt. Die Säurechloride stellen im allgemeinen für die Aminocarbonsäureester-Hydrochloride ein Suspendiermittel und für die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte ein Lösungsmittel dar. Selbstverständlich
- 25 ist es jedoch auch möglich, beim erfindungsgemäßen Verfahren solche Aminocarbonsäureester-Hydrochloride bzw. solche Säurechloride einzusetzen, die sich zu klaren Lösungen vereinigen lassen.

Beispiele geeigneter Säurechloride sind Acetylchlorid, Propionylchlorid, Phosphortrichlorid, Phosphoroxichlorid, Sulfonylchlorid oder Sulfurylchlorid. Besonders bevorzugt wird Phosphoroxichlorid verwendet.

- 5 Die Säurechloride werden im allgemeinen in solchen Mengen verwendet, daß 5- bis 40-gew.-%ige, vorzugsweise 5- bis 15-gew.-%ige Suspensionen bzw. Lösungen der Aminocarbonsäureester-Hydrochloride vorliegen.

- 10 In die so erhaltenen Suspensionen bzw. Lösungen wird zur Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens beispielsweise unter innigem Durchmischen Phosgen eingeleitet. Dies erfolgt im allgemeinen bei einer Anfangstemperatur von etwa -10°C bis etwa 40°C und insbesondere von 20 bis 30°C und einer Endtemperatur
15 von etwa 40 bis etwa 100°C , vorzugsweise etwa 60 bis 90°C . Diese Art der Temperaturführung ist jedoch für die Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht wesentlich. So ist es durchaus auch möglich, die Gesamtreaktion beispielsweise
20 bei 40 bis 100°C durchzuführen. Die Phosgeneinleitung wird bis zur beispielsweise durch IR-Spektralanalyse erkennbaren Beendigung der Reaktion aufrechterhalten. Die Phosgenierungsreaktion kann sowohl unter Normal- als auch unter Überdruck durchgeführt werden. Nach
25 Beendigung der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch destillativ aufgearbeitet.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von Isocyanatocarbonsäureestern, ausgehend von Aminosäuren in einem Eintopf-Verfahren. Eine

umständliche Reindarstellung der als Zwischenprodukte anfallenden Aminocarbonsäureester-Hydrochloride ist hierbei nicht erforderlich. Als weitere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber den Verfahren
5 des Standes der Technik sind die sehr guten Ausbeuten, vergleichsweise niedrigen Reaktionstemperaturen bei der Phosgenierung und die kurzen Phosgenierzeiten hervorzuheben. Eine feinteilige Zermahlung der Aminocarbonsäureester-Hydrochloride ist beim erfindungsgemäßen Verfahren im Gegensatz zum Verfahren gemäß DE-OS
10 1 543 243 nicht erforderlich.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren entstehen als Verfahrensprodukte im Falle der Verwendung von Aminocarbonsäuren der o.g. allgemeinen Formel, für welche
15 m und n für 1 stehen und im Falle der gleichzeitigen Verwendung von Aminogruppen-freien, einwertigen Alkoholen Carbonsäureestergruppen aufweisende Monoisocyanate, die wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln darstellen.

20 Im Falle der Verwendung von Polyaminocarbonsäuren der genannten allgemeinen Formel, für welche n für 2 oder 3 steht und/oder im Falle der Verwendung von mehrwertigen Alkoholen der obengenannten allgemeinen Formel, für welche o für 0 und p für eine
25 ganze Zahl von 2 bis 4 steht und/oder im Falle der Verwendung von Aminoalkoholen der oben beispielhaft genannten Art entstehen beim erfindungsgemäßen Verfahren Carbonsäureestergruppen aufweisende Polyiso-

cyanate, die wertvolle Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Polyurethankunststoffen nach dem Isocyanat-Polyadditionsverfahren darstellen.

5 Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Alle Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozent.

Beispiel 1Isocyanatoessigsäuremethylester

- 7,5 g (0,1 Mol) Aminoessigsäure werden in 50 ml Methanol suspendiert und trockenes HCl-Gas ohne Kühlung eingeleitet. Nach Bildung einer klaren Lösung wird noch 1 Stunde bei 65°C HCl-Gas eingeleitet. Das Methanol wird zunächst bei Normaldruck, dann bei vermindertem Druck weitgehend abdestilliert und der farblose, kristalline Rückstand in 100 ml Phosphoroxichlorid suspendiert.
- 10 In die Suspension wird, beginnend bei Raumtemperatur, Phosgen eingeleitet. Unter weiterer Phosgenzufuhr wird auf 95°C aufgeheizt. Nach 1 Stunde Phosgeneinleiten entsteht eine klare, farblose Lösung. Die Phosgenzufuhr wird beendet, überschüssiges Phosgen mit Stickstoff ausgeblasen und der Ansatz destilliert.
- 15 Es werden so 10,7 g (93,2 % der Theorie) Isocyanatoessigsäuremethylester als bei 76°C/32 mbar siedende Fraktion erhalten.

Beispiel 220 Isocyanatoessigsäureethylester

7,5 g (0,1 Mol) Aminoessigsäure werden mit 50 ml Ethanol, wie in Beispiel 1 beschrieben, verestert. Nach der Veresterung entfernt man destillativ das Ethanol, suspendiert den Rückstand in 100 ml Phosphoroxichlorid und

leitet bei 25°C Phosgen ein. Man erhöht die Temperatur auf 90°C und phosgeniert 1 Stunde unter Bildung einer farblosen, klaren Lösung. Überschüssiges Phosgen wird mit Stickstoff ausgeblasen und der Ansatz destilliert. Es werden 12,1 g (94,1 % der Theorie) Iso-

5 cyanatoessigsäureethylester als bei 80°C/27 mbar siedende Fraktion erhalten.

Beispiel 3

2,6-Diisocyanatohexancarbonsäuremethylester

10 91,5 g (0,5 Mol) 2,6-Diaminohexancarbonsäuremonohydrochlorid werden in 500 ml Methanol suspendiert und ohne Kühlen mit HCl-Gas gesättigt. Es entsteht eine klare, farblose Lösung aus der der Ester bei weiterem HCl-

15 Einleiten bei 65°C auskristallisiert. Das Methanol wird weitgehend abdestilliert. Der Rückstand wird in 750 ml Phosphoroxichlorid suspendiert und unter Phosgen-Einleitung auf 95°C erhitzt. Nach 6 Stunden Phosgenierung ist der Ester unter Bildung einer fast farblosen, klaren Lösung umgesetzt. Überschüssiges

20 Phosgen wird mit Stickstoff ausgeblasen. Der Ansatz wird destilliert. Es werden 96,1 g (90,7 % der Theorie) 2,6-Diisocyanatohexancarbonsäuremethylester als bei 110 bis 112°C/0,1333 mbar siedende Fraktion erhalten.

Beispiel 46-Isocyanatohexancarbonsäuremethylester

13,1 g (0,1 Mol) 6-Aminocapronsäure werden in 50 ml Methanol suspendiert und HCl-Gas bis zur Sättigung
5 ohne Kühlung eingeleitet. Die HCl-Einleitung wird bei 65°C 3 Stunden beibehalten. Anschließend destilliert man das Methanol weitgehend ab.

Der farblose, kristalline Rückstand wird in 100 ml Phosphoroxichlorid suspendiert und Phosgen eingeleitet.
10 tet. Man erhitzt auf 95°C, leitet 1 Stunde Phosgen unter Bildung einer klaren Lösung ein und bläst überschüssiges Phosgen mit Stickstoff aus. Es werden 14,9 g 6-Isocyanatohexancarbonsäuremethylester (87,3 % der Theorie) als bei 82°C/0,05 mbar siedende Fraktion
15 erhalten.

Beispiel 56-Isocyanatohexancarbonsäureethylester

13,1 g (0,1 Mol) 6-Aminocapronsäure werden in 100 ml Ethanol suspendiert und HCl-Gas ohne Kühlen bis zur
20 Sättigung eingeleitet. Die HCl-Einleitung wird bei 80°C 3 Stunden fortgeführt.

Man destilliert das Ethanol weitgehend aus, nimmt den Rückstand in 100 ml Phosphoroxichlorid auf, leitet

bei 25°C Phosgen ein und erwärmt während des Einleitens auf 95°C. Nach 90 Minuten vertreibt man mit Stickstoff überschüssiges Phosgen und destilliert. Es werden 16,6 g 6-Isocyanatohexancarbonsäureethylester (89,7 % der Theorie) als bei 84°C/0,1333 mbar siedende Fraktion erhalten.

Vergleichsbeispiel

116,5 g (0,5 Mol) 2,6-Diaminohexansäuremethylesterdihydrochlorid, dargestellt wie in Beispiel 3, werden 10 12 Stunden bei 80°C/15 Torr getrocknet.

250 g Phosgen werden in 750 ml o-Dichlorbenzol bei 0°C im vorgenannten Lösungsmittel verflüssigt. Man gibt den getrockneten Ester bei 0°C hinzu und erwärmt innerhalb 5 Stunden auf 150°C, wobei weiter Phosgen 15 eingeleitet wird. Dann wird 16 Stunden bei 165°C phosgeniert.

Überschüssiges Phosgen wird mit Stickstoff ausgeblasen, von ungelösten Stoffen filtriert und destilliert. Es werden 17,7 g 2,6-Diisocyanatohexancarbonsäuremethylester (16,7 % der Theorie) als bei 110 bis 112°C/ 20 0,1333 mbar siedende Fraktion erhalten.

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von Isocyanatocarbonsäure-
estern durch Phosgenierung von Aminocarbonsäure-
ester-Hydrochloriden, die durch Veresterung von
5 Aminocarbonsäuren mit Alkoholen in Gegenwart
von Chlorwasserstoff erhalten worden sind, in
Gegenwart von Lösungsmitteln, dadurch gekennzeich-
net, daß man
- a) die durch Veresterung von Aminocarbonsäuren
10 mit Alkoholen in Gegenwart von Chlorwasser-
stoff erhaltenen Aminocarbonsäureester-Hydro-
chloride, gegebenenfalls nach destillativer
Entfernung von überschüssigem Alkohol, ohne
weitere Aufarbeitung in einem Eintopf-Verfah-
15 ren phosgeniert und
- b) die Phosgenierungsreaktion in Gegenwart von
unter den Reaktionsbedingungen flüssigen und
gegenüber Wasser und alkoholischen Hydroxyl-
gruppen reaktionsfähigen Säurechloriden als
20 Lösungs- bzw. Suspendiermittel durchführt.
- 2) Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man als Säurechlorid Phosphoroxichlorid ver-
wendet.
- 3) Verfahren gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch ge-
25 kennzeichnet, daß man als Aminosäure Lysin ver-
wendet.

- 4) Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkohol ein einwertiges Alkanol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen verwendet.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0058896

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 1054

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D/Y	<u>DE - A - 2 329 051</u> (BAYER A.G.) * Seite 11 * --	1-4	C 07 C 118/02 119/042
Y	<u>FR - A - 1 507 037</u> (ROHM AND HAAS) * Seite 3 * & DE - A - 1 593 962 -----	1-4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³) C 07 C 118/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
			&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	19-05-1982	VERHULST	